

Результаты численного расчета демонстрируют хорошее согласие с экспериментами [6, 9], проведенными при тех же условиях, хотя имеется некоторое смещение теоретической кривой, рис. 2, относительно экспериментальных данных [6]. Расчетные резонансные кривые (рис. 1, 2) имеют четко выраженную дублетную структуру, обусловленную, как указано выше,

тонкой структурой первого возбужденного состояния. Наличие третьего пика на экспериментальных кривых [6, 9] требует дополнительного изучения. Возможно, его появление связано с влиянием кильватерного потенциала, возникающего в результате действия электрического поля иона на электроны кристалла. Этот вопрос будет исследован в дальнейшем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okorokov V.V., Tolchenkov D.L., Tolchenkov I.S. et al. The Coherent Excitation of Atoms Moving Through a Crystal Experimental Results // *Physical Letters A*. – 1973. – V. 43. – № 6. – P. 485–490.
2. Shindo S., Ohtsuki Y.H. Theory of the Okorokov Effect // *Physical Review B*. – 1976. – V. 14. – № 9. – P. 3929–3932.
3. Оцуки Ё.-Х. Взаимодействие заряженных частиц с твердыми телами. – М.: Мир, 1985. – 280 с.
4. Okorokov V.V. Comments on the Coherent Excitation: Some Problems // 8-th Japan-Russia Intern. Symp. on Interaction of Fast Charged Particles with Solids, Kyoto, Japan, 24–30 November 2002. – Kyoto: Quantum Science and Engineering Center, Kyoto University, 2003. – P. 207–211.
5. Кривошеев О.Е., Пивоваров Ю.Л. Резонансное когерентное возбуждение быстрых ионов Ne^{+9} в кристалле – компьютерный эксперимент // *Письма в ЖЭТФ*. – 1992. – Т. 56. – Вып. 5. – С. 246–250.
6. Azuma T., Ito T., Takabayashi Y. et al. Resonant Coherent Excitation of Hydrogen-Like Ar Ions to the $n=3$ States // *Physica Scripta*. – 2001. – V. 92. – P. 61–65.
7. Pivovarov Yu.L. Coherent Excitation of Hydrogen-Like Relativistic Heavy Ions in a Crystal: Structure of Electronic Levels and Resonance Width // *Nuclear Instruments Methods B*. – 1998. – № 145. – P. 96–101.
8. Ohtsuki Y.H., Yamashita Y. Peak Profiles of the Okorokov Effects for Heavy Ions in a Crystal // *Physical Review B*. – 1980. – V. 22. – № 3. – P. 1183–1189.
9. Azuma T., Ito T., Komaki K. et al. Impact Parameter Dependent Resonant Coherent Excitation of Relativistic Heavy Ions Planar Channeled in Crystals // *Physical Review Letters*. – 1999. – V. 83. – № 3. – P. 528–531.

Поступила 15.12.2006 г.

УДК 535.218

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ АДсорбЦИИ И РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ ТВЕРДОМУ Телу ПРИ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМАХ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Ю.И. Тюрин, В.Д. Хоружий, С.Х. Шигалугов*, Ю.А. Сивов, Т.В. Смекалина

Томский политехнический университет

*Норильский индустриальный институт

E-mail: tyurin@fnsm.tpu.edu.ru

Рассмотрены элементарные механизмы возбуждения электронной (ионной) подсистемы твердых тел атомными частицами тепловой энергии: ионизационный механизм генерации электронно-дырочных пар, адиабатический и неадиабатический переходы, многоквантовый колебательно-электронный переход. Установлены особенности каждого из механизмов в зависимости от условий возбуждения. Получены аналитические закономерности, позволяющие сравнить эффективность генерации электронно-возбужденных состояний при различных механизмах возбуждения.

Введение

Наряду с одноквантовыми механизмами колебательно-фононной, колебательно-электронной и колебательно-колебательной релаксации возбужденных вновь образованных локализованных состояний на поверхности твердого тела, имеют место конкурирующие каналы высокоэнергетического захвата твердым телом в одном элементарном акте значительной части энергии, выделившейся в актах адсорбции, рекомбинации и иных химических превращений на поверхности.

Высокоэнергетическая аккомодация особенно эффективна при передаче энергии на электронные степени свободы кристалла. Генерация электронно-возбужденных состояний в твердых телах атомами и

молекулами наглядно проявляется в явлениях гетерогенной хемилюминесценции (ГХЛ) и хемоэмиссии, неравновесной хемопроводимости, вентильной хемоЭДС, хемомагнитоэлектрическом эффекте [1].

Рассмотрим элементарные механизмы возбуждения электронной подсистемы твердых тел атомами частицами тепловой энергии.

1. Ионизационный механизм генерации электронно-дырочных пар

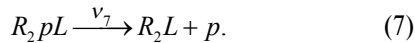
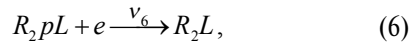
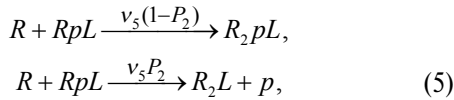
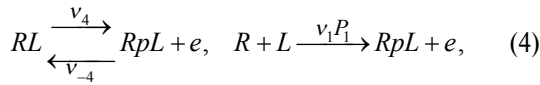
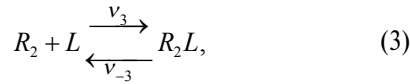
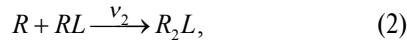
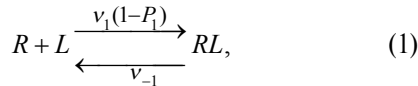
Модель ионизационного механизма генерации неравновесных электронно-дырочных пар неоднократно использовалась для объяснения наблюдавшихся экспериментально особенностей ГХЛ и родственных эффектов [1, 2].

Обнаруженные явления неравновесной адсорб- и рекомбинационной проводимости полупроводников в водородной атмосфере показали, что основные стадии ионизационного механизма – появление свободного электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне могут протекать неравновесно, за счет энергии, выделяющейся в актах адсорбции и рекомбинации.

Эффективность генерации неравновесных носителей

Оценим эффективность хемовозбуждения полупроводника n -типа при адсорбции и рекомбинации на нем атомов, обладающих донорными свойствами (или, что симметрично, полупроводник p -типа, атомы с акцепторными свойствами), по ионизационному механизму.

На узкозонном полупроводнике n -типа ионизационный механизм включает следующие адсорбционные и электронные переходы



Здесь R – газофазный атом; R_2 – молекула; L – символ решетки; e – свободный электрон в зоне проводимости (C -зона); p – дырка в валентной зоне (V -зона). Над стрелками указаны вероятности реакций и переходов в единицу времени (v_i , v_{-i}); P_1 , P_2 – вероятности неравновесной ионизации в актах адсорбции и рекомбинации, i – номер перехода.

Первые три стадии (1–3) включают реакции адсорбции и гетерогенной рекомбинации атомов в нейтральной форме. Стадии (4, 5, 7) обеспечивают появление неравновесной электронно-дырочной пары. Принципиальная возможность неравновесного протекания стадий (4, 5) с вероятностями P_1 , P_2 подтверждается явлениями неравновесной адсорб- и рекомбинационной проводимости [3, 4].

Введем обозначения для поверхностных (t) и объемных (x , t) концентраций в момент времени t : $N(t) \rightarrow RL$, $N_1(t) \rightarrow L$, $N_2(t) \rightarrow R_2L$, $N_1^+(t) \rightarrow R_pL$, $N_2^+(t) \rightarrow R_2pL$, $n(x, t) \rightarrow e$.

Относительные вероятности переходов v_1 , v_2 , v_3 равны произведению сечений соответствующих реакций σ_1 , σ_2 , σ_3 на плотность j потока возбуждающих атомов и имеют величину порядка 10^2 с^{-1} при $T=300 \text{ К}$ и $j=10^{18} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$; $v_3=\sigma_3 j_1$, где j_1 – плотность потока молекул

$$P_1 = \frac{\Gamma_{ve}}{\Gamma_{ve} + \Gamma_{vph}}, \quad P_2 = \frac{\Gamma_{vp}}{\Gamma_{vp} + \Gamma_{vph}}.$$

Здесь Γ_{ve} , Γ_{vp} – скорости релаксации колебательно-возбужденной связи с передачей энергии колебаний локализованным электрону и дырке (RL , R_pL), Γ_{vph} – скорость многофононной релаксации.

Вероятность η появления неравновесной электронно-дырочной пары в ионизационном механизме на акт ударной рекомбинации, согласно (1–7)

$$\eta = \frac{v_7 N_2^+ + v_5 P_2 N_1^+}{v_2 N_2 + v_5 N_1^+}.$$

В стационарном случае имеем [3]

$$\eta = \left[1 + \frac{\sigma_2}{\sigma_5} \cdot \frac{v_{-4} + \sigma_5 j (1 - P_1)}{v_4 + P_1 (v_{-1} + \sigma_2 j)} \right]^{-1} \times \\ \times \left[P_2 + (1 - P_2) \left(1 + \frac{v_{60}}{v_7} n \right)^{-1} \right].$$

Здесь v_{60} – константа скорости реакции (6).

При отсутствии равновесной ионизации адсорбционных уровней ($v_4=0$, $v_7=0$) выход генерации носителей заряда целиком определяется неравновесными процессами

$$\eta = P_1 P_2 \left(1 + \frac{v_{-4}}{\sigma_5 j} \right)^{-1}.$$

Выход ГХЛ растет с увеличением уровня возбуждения j , т. к. увеличивается скорость рекомбинации с неравновесно ионизованными центрами, и этот процесс конкурирует с их нейтрализацией (обратная реакция (4)).

В отсутствие неравновесной ионизации ($P_1=P_2=0$) можно пренебречь конечным временем жизни R_2pL (мелкий уровень R_pL над потолком валентной зоны: $V^* \leq 0,4 \text{ эВ}$; $n(0, t) \geq 10^{12} \dots 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $T=300 \text{ К}$, $j=10^{18} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$).

Если атомы адсорбируются в заряженной форме ($V^* < 0,2 \dots 0,4 \text{ эВ}$), то выход определяется конкуренцией реакций (7) – заброс электрона валентной зоны на уровень R_pL и (6) – второй канал реакции рекомбинации атомов с участием электронов зоны проводимости.

При мелких уровнях R_pL ($V^* \leq 0,2 \dots 0,4 \text{ эВ}$), больших концентрациях ловушек электронов ($n(t, 0) \leq 10^{12} \dots 10^{13} \text{ см}^{-3}$) уменьшением выхода за счет реакции (6) можно пренебречь, и выход будет приближаться к максимально возможной величине $\eta \rightarrow 1$.

При малой концентрации свободных электронов $n(t, 0) \leq 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и большой глубине энергетиче-

ского уровня R_pL ($V^+ \leq 0,6$ эВ) выполняются неравенства $N_2^+ \gg N_1^+$, $v_4 < v_5$ и наибольшая величина выхода генерации неравновесных носителей равна $\eta \approx 10^{-3} \dots 10^{-6}$.

Достаточным условием получения высокого выхода генерации служит малая глубина адсорбционных уровней RL : $V^- \leq 0,2 \dots 0,4$ эВ и R_pL : $V^+ \leq 0,1 \dots 0,2$ эВ. «Мелкие» уровни RL и R_pL обеспечивают преимущественную адсорбцию атомов в заряженной форме и «выключают» реакцию нейтрализации. Подходящие по глубине уровни V^- атомы водорода образуют при адсорбции на узкозонных полупроводниках: CdS ($V^- \leq 0,1$ эВ), ZnO ($V^- \leq 0,13$ эВ), ZnS ($V^- \leq 0,1 \dots 1,0$ эВ). Увеличению выхода способствует неравновесная ионизация адсорбционных и взаимодействующих с ними уровней ($P_1 \neq 0$, $P_2 \neq 0$).

Зависимость $\eta(j, T)$ выхода ГХЛ от плотности потока атомов и температуры образца представляет немонокотонную функцию j (максимум) и T (минимум).

При низких температурах образца ($v_4 < P_1 v_2$) и наличии неравновесной ионизации ($P_1 \neq 0$, $P_2 \neq 0$) выход ГХЛ растет с увеличением j , стремясь к насыщению при $j \geq v_{-4}/\sigma_2$

$$\eta = P_1 P_2 \left[1 + \frac{v_{-40} n(0, T, j)}{\sigma_2 j} \right]^{-1}.$$

Растущие зависимости $\eta(j)$ с насыщением наблюдались на образцах $ZnS-Tm$, возбуждаемых атомами Н при $T \leq 330$ К, где уровень адсорбата достаточно глубок для термической ионизации при низких температурах (рис. 1).

В интервале «высоких» температур, когда начинают преобладать процессы равновесной термической ионизации адсорбционных уровней ($v_4 \gg P_1(v_{-1} + v_2)$), имеем

$$\eta = \left[1 + \frac{\sigma_2(1-P_1)j}{v_{40}} \cdot \exp\left(-\frac{V^-}{kT}\right) \right]^{-1} \times \left\{ P_2 + (1-P_2) \left[1 + \frac{v_{60}}{v_7} n_0 \exp\left(\frac{V^+}{kT}\right) \right]^{-1} \right\}.$$

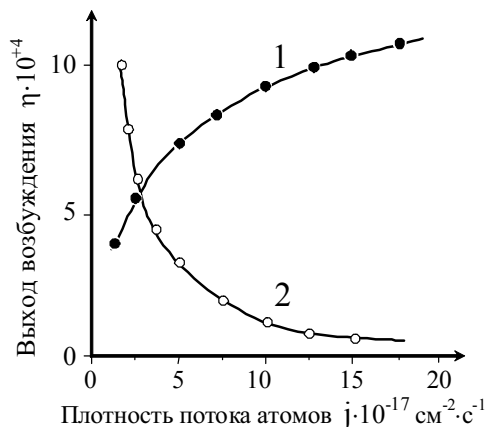


Рис. 1. Зависимость выхода хемозлектронного возбуждения люминофора $ZnS-Tm$ от плотности потока атомов водорода при: 1) 313; 2) 288 К

Как видно из рис. 1, при увеличении плотности потока атомов при высоких температурах выход ГХЛ растет, а при низких — падает. Падающая зависимость выхода ГХЛ от плотности потока атомов $\eta \sim j^{-1}$ является наиболее характерным признаком ионизационного механизма возбуждения при термически равновесной ионизации уровней RL (рис. 1). В механизмах прямого возбуждения выход генерации неравновесных электронно-дырочных пар не зависит от плотности потока атомов и, в ряде случаев, от температуры образца (механизм адиабатического и многоквантового колебательно-электронного перехода).

2. Неадиабатический переход

Локализация энергии во вновь образованной связи приводит к неадиабатическим переходам между «пересекающимися» термами в условиях заметного смещения ядер из положения равновесия (рис. 2). В случае термического равновесия данная область «пересечения» термов является практически недостижимой. Переходы, аналогичные неадиабатическим, стимулированным протеканием химической реакции (обратные безызлучательные переходы), могут наблюдаться лишь в особых условиях, например, при интенсивной лазерной накачке колебательных уровней в химических связях ИК-лазером [5]. На высших колебательных уровнях, где движение ядер квазиклассично, матричный элемент оператора неадиабатической связи термов m и n имеет вид

$$D_{mn} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{M_i} \langle V_m | \frac{\partial}{\partial R_i} E_0(R_i, r) | V_n \rangle \nabla_{R_i} | V_n \rangle.$$

Здесь $E_0(R_i, r)$ и $E_{m,n}(R)$ — соответственно потенциальная и собственная энергии валентных электронов, M_i — масса i -го осциллятора.

Частота переходов при квазиклассическом движении ядер может быть выражена через $P_{Л-3}$ — вероятность Ландау-Зинеровского перехода между термами при однократном прохождении области неадиабатичности [1]

$$\omega = \frac{\Gamma \hbar / \pi}{(U_{V_m} - U_{V_n})^2 + \Gamma^2 \hbar^2 / 4} \cdot \frac{\omega_{V_m} \omega_{V_n}}{2p} P_{Л-3},$$

$$P_{Л-3} = (2\pi D_{mn} / \hbar) \omega_{V_m}^{-1} \omega_{V_n}^{-1} = \frac{2\pi |V_{mn}|^2}{F_{mn} \hbar \vartheta}.$$

Здесь ω_{V_m} , ω_{V_n} — циклические частоты колебаний ядер; F_{mn} — относительный наклон термов в области их пересечения; ϑ — скорость прохождения изображающей точки ядер области «пересечения» термов; $V_{mn} = \langle m | \frac{\partial E_0}{\partial R} \Delta R | n \rangle$. Матричный элемент V_{mn} отличен от нуля при условии $E_{lg} \in G_m \times G_n$, где E_{lg} — единичное полносимметричное представление группы симметрии G поверхностного хемосорбционного комплекса. Указанное условие выполняется для термов одинаковой симметрии. Если симметрия термов различна, то

$V_{mn}=0$, и пересечение термов становится возможным. Однако с учетом более слабых взаимодействий, например, спин-орбитального или нечетной части потенциала взаимодействия, пересечение будет отсутствовать из-за снятия вырождения. Матричный элемент V_{mn} позволяет определить типы колебаний, активных в неадиабатических переходах. Матричный элемент $\langle m | \nabla_{R_i} E_0 | n \rangle$ отличен от нуля при условии $E_{lg} \in G_m \times G_n \times G_{R_i}$. Если электронные состояния имеют одну четность, то $E_{lg} \in G_m \times G_n$, и только полносимметричные смещения частиц активны в неадиабатических переходах. Для электронных состояний $|m\rangle$, $|n\rangle$ разной четности смещения с нечетной симметрией приводят к неадиабатическим переходам.

Поскольку при хемовозбуждении неадиабатические переходы осуществляются при сильном смещении ядер из положения равновесия, становится существенной зависимость электронных волновых функций от ядерных координат — «некондоновость» перехода. Зависимость матричного элемента оператора неадиабатичности D_{mn} от R_i имеет резонансный характер [6]. Это может увеличить скорость неадиабатического перехода на высоких колебательных уровнях на 2–3 порядка. Вероятность перехода на акт химического превращения равна [1]

$$\eta = \frac{P_n \omega}{\omega + \Gamma_{VV}}, \quad P_n = \frac{g_n}{g} \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right),$$

$$g = \sum_{i=0}^K g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right).$$

Здесь P_n — вероятность захода в электронное состояние $|n\rangle$, неадиабатически взаимодействующее с электронно-возбужденным термом $|m\rangle$; g_i — фактор вырождения i -го электронного уровня; E_i — энергия активации захода на i -й терм.

Если потенциальная кривая, через которую возможен переход в возбужденное состояние, единственна, то $P_n=1$. При величине неадиабатического взаимодействия $|D_{mn}|=10^{-3} \dots 10^{-4}$ эВ, скорости колебательной релаксации $\Gamma_{VV}=10^{10} \dots 10^{11}$ с⁻¹, факторе «некондоновости» $10^2 \dots 10^3$ и высоких локальных частотах $\omega_{V_m V_n}=10^{14}$ с⁻¹ имеем $\eta=10^{-1} \dots 10^{-3}$.

3. Многоквантовый колебательно-электронный переход

При адсорбции и рекомбинации легких атомов (H, D), адсорбции молекул (H₂, D₂, HD, CO) на поверхности возможно образование долгоживущих колебательно-возбужденных состояний [7]. Скорости перехода внутримолекулярного колебания в колебания молекулы как целого ($\Gamma_{VV}=10^7 \dots 10^9$ с⁻¹) или диссипации энергии в адсорбционный слой ($\Gamma_{VV}=10^{10} \dots 10^{11}$ с⁻¹) значительно меньше частот колебания легких атомов и внутримолекулярных колебаний $\omega_0=10^{13} \dots 10^{14}$ с⁻¹. Атомы способны совершить до релаксации несколько сот колебаний. Во вновь образованной возбужденной связи значительно возрастают ангармонизм колебаний и дипольный момент (ионность) связи [8]. Находящиеся в статической области колебательно-возбужденного диполя электроны и ионы способны перейти в возбужденное и несвязанное (слабосвязанное) состояние с поверхностью за счет преобразования энергии нескольких колебательных квантов в энергию электронных (ионных) возбуждений. Такой переход возможен в первом порядке разложения зависимости дипольного или квадрупольного момента возбужденной связи от межъядерных координат при учете ангармонизма колебаний.

Ангармонизм колебаний заметно возрастает на высоковозбужденных колебательных уровнях, которые оказываются естественно заселенными в случае образования новых связей на поверхности в экзотермических актах физико-химических превращений. Механизм многоквантового колебательно-электронного и колебательно-колебательного переходов свободен от ограничений, налагаемых ионизационным, адиабатическим и неадиабатическим механизмами возбуждения на взаимное расположение и взаимодействие коррелирующих термов основного и возбужденного состояний. В рамках механизма многоквантового колебательно-электронного перехода находят объяснение результаты опытов А. Корредо с сотрудниками [9] по изучению свечения фосфоров, активированных ионами Eu³⁺ и Tb³⁺, в пламенах, в кислороде, в водороде. В спектрах люминесценции данных фосфоров наблюдались лишь те линии, для возбуждения которых бы-

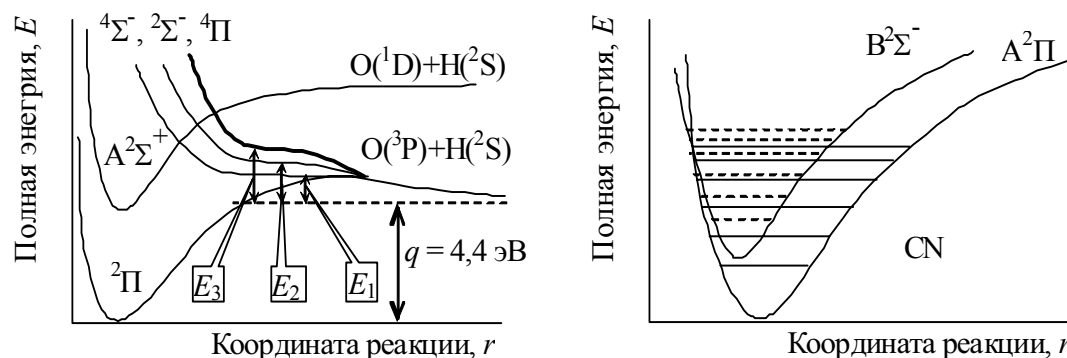


Рис. 2. Неадиабатические переходы в связях типа О-Н и CN. $E_{1,2,3}$ — энергии активации захода на термы $^4\Sigma^-$, $^2\Sigma^-$, $^4\Pi$ связи ОН

ло достаточно энергии связи $q(r-r)$ в свободной молекуле R_2 , несмотря на совершенно различную электронную структуру реагентов. Наиболее эффективными в возбуждении по многоквантовому колебательному механизму являются атомы и поляризованные молекулы водорода, обладающие малыми массами и большими энергиями колебательных квантов, а также образующиеся на поверхности соединения с заметным ангармонизмом колебаний и поляризацией (О–Н, С–О, С–Н, Ge–Н и т. п.).

Рассмотрим процессы внутрицентрового электронного возбуждения и возбуждения зона-зона по механизму многоквантового колебательно-электронного перехода (рис. 3).

Внутрицентровое возбуждение

Релаксация диполя или квадруполь, колебательно-возбужденного в акте захвата атомной частицы поверхностью, может сопровождаться одновременным электронным переходом в центре свечения. Обратный электронный переход приводит к люминесцентному излучению.

В качестве потенциала взаимодействия атома с поверхностью выберем потенциал Морзе

$$V(r) = -q + q[1 - e^{-\alpha(r-r_0)}]^2,$$

где q – глубина потенциала; α – параметр; r_0 – равновесное положение. Колебательные уровни будем нумеровать индексом v . Им соответствуют энергии

$$E_v = \hbar\omega_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - \frac{\hbar\omega_0}{2s+1}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2;$$

$$\omega_0 = \alpha\left(\frac{2q}{M}\right)^{1/2}; \quad 2s+1 = \frac{4q}{\hbar\omega_0}.$$

Здесь M – приведенная масса осциллятора.

Оператор взаимодействия электрического поля диполя \mathbf{E} с электроном центра свечения в статической области диполя ($r \ll \lambda$) имеет вид [3]

$$\hat{L} = -\frac{ie}{m_e\omega}(\mathbf{E}, \mathbf{p}) =$$

$$= -\frac{ie(\varepsilon+2)}{3m_e\omega\varepsilon R^3}\left[\frac{3(\boldsymbol{\mu}, \mathbf{r})(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{p}})}{R^2} - (\boldsymbol{\mu}, \hat{\mathbf{p}})\right].$$

Здесь e , m_e – заряд и масса электрона; ω – циклическая частота перехода; R – расстояние пере-

носа энергии; ε – диэлектрическая проницаемость на частоте перехода; $\boldsymbol{\mu}$ – дипольный момент возбужденной связи; $\hat{\mathbf{p}}$ – оператор импульса электрона.

Волновые функции начального $|I\rangle$ и конечного $|II\rangle$ состояний системы: колебательно-возбужденный адсорбционный комплекс (донор энергии) – центр свечения (акцептор энергии) имеют вид

$$|I\rangle = |v_1, n'_\chi; i, m_\chi\rangle;$$

$$|II\rangle = |v_2, n_\chi; f, m'_\chi\rangle,$$

где v_1, v_2, i, f – колебательные и электронные числа заполнения начального и конечного состояний; $n_\chi, n'_\chi, m_\chi, m'_\chi$ – фоновые числа заполнений колебательных и электронных уровней.

При учете ангармонизма колебаний многоквантовый колебательный переход возможен уже в первом порядке разложения дипольного момента $\boldsymbol{\mu}$ по межъядерным координатам диполя \mathbf{r}

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}_0) + \exp[ik(\mathbf{r} + \mathbf{r}_e) - i\omega t - \frac{\Gamma}{2}t] \times$$

$$\times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, \nabla_r)\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}_0).$$

Здесь \mathbf{r}_e – электронная координата; ($\Gamma < \omega$).

В первом порядке теории возмущений вероятность перехода в единицу времени [1]

$$K = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\frac{e\theta(\varepsilon+2)}{6m_e\varepsilon R^3} \right]^2 \int dE \sum_{\varepsilon_f > \varepsilon_{fi}} |\langle v_2 | (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0, \nabla_r) \times$$

$$\times \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}_0) | v_1 \rangle|^2 \times$$

$$\times \frac{\Gamma\hbar}{2\pi} \prod_\chi |\langle n_\chi | n'_\chi \rangle|^2$$

$$\times \sum_{(n_\chi, n'_\chi)} \omega(n'_\chi) \frac{\chi}{(E - E_v)^2 + \Gamma^2\hbar^2/4} \times$$

$$\times \sum_f \omega_{fi}^{-2} |\langle f | e^{ikr_e} \hat{\mathbf{p}} | i \rangle|^2 \times$$

$$\times \sum_{(m_\chi, m'_\chi)} \omega(m_\chi) \prod_\chi |\langle m'_\chi | m_\chi \rangle|^2 \delta(E - E_{fi});$$

$$\theta = 3 \cos(\boldsymbol{\mu}_{V_1V_2}, \mathbf{r}) \cos(\mathbf{p}_{if}, \mathbf{r}) - \cos(\boldsymbol{\mu}_{V_1V_2}, \mathbf{p}_{if}),$$

$$\bar{\theta}^2 = \frac{2}{3};$$

$$E_v = \varepsilon_v + \sum_\chi \hbar\omega_\omega(n'_\chi - n_\chi);$$

$$E_{fi} = \varepsilon_{fi} + \sum_\chi \hbar\omega_\omega(m_\chi - m'_\chi).$$

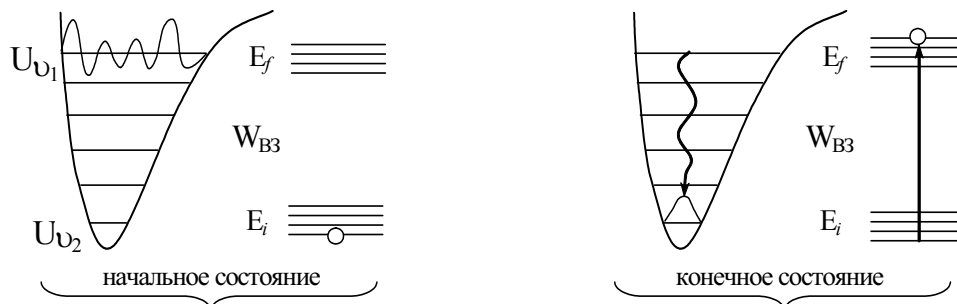


Рис. 3. Модель механизма многоквантового колебательно-электронного перехода

Здесь μ_{V_i}, \mathbf{p}_j – матричные элементы операторов $\hat{\mu}, \mathbf{p}$; \mathbf{k} – волновой вектор электрического поля диполя; χ – нормальные координаты; $\omega(n'_\chi), \omega(m_\chi)$ – функции распределения Гиббса для фононов; $\varepsilon_V = E_{V_i} - E_{V_j}$; $E_j = E_j - E_i$ – энергии чисто колебательно-го и чисто электронного переходов.

Матричный элемент оператора импульса $\hat{\mathbf{p}}$ связан с силой f_{ij} осциллятора на частоте перехода ω_{ji} ($\mathbf{k}r_e \ll 1$) электрона соотношением

$$|\langle f | \hat{\mathbf{p}} | i \rangle|^2 = 1,5 f_{ij} m \hbar \omega_{ji}.$$

Для разрешенного дипольного перехода в центре свечения f_{ij} – порядка единицы, для дипольного перехода, запрещенного по спине и четности, например, у ионов редкоземельных элементов $f_{ij} = 10^{-3} \dots 10^{-5}$.

Используя матричный элемент дипольного момента возбужденной связи с волновыми функциями одноконфигурационного потенциала Морзе, получим скорость многоквантового колебательно-электронного перехода при диполь-дипольном взаимодействии между донором и акцептором энергии

$$K_{dd} = \frac{\sqrt{\pi} \hbar^2 f_{ij}}{2 m_e \omega_0 \varepsilon_{ji}} \left[\frac{e \bar{\theta} (\varepsilon + 2)}{3 \varepsilon R^3} \hat{\mu}(\mathbf{r}_0) \right]^2 \times \\ \times \Psi \left(\frac{q}{\varepsilon_{ji}} \right) \exp \left(- \frac{\varepsilon_{ji}}{\hbar \omega_0} P \right) \Delta(\varepsilon_V - \varepsilon_{ji}).$$

Аналогично рассчитывается скорость перехода при диполь-квадрольном взаимодействии между возбужденной неполяризованной гомоядерной молекулой, адсорбированной на поверхности, и акцептором энергии. В последнем случае имеем:

$$K_{dq} = \frac{\sqrt{\pi} \hbar^2 f_{ji}}{2 m_e M \omega_0 \varepsilon_{ji}} \left[\frac{e \chi}{2 R^4} \hat{\mathbf{D}}(\mathbf{r}_0) \right]^2 \times \\ \times \Psi \left(\frac{q}{\varepsilon_{ji}} \right) \exp \left(- \frac{\varepsilon_{ji}}{\hbar \omega_0} P \right) \Delta(\varepsilon_V - \varepsilon_{ji}).$$

Отношение скоростей переноса

$$\frac{K_{dd}}{K_{dq}} = \left[\frac{\dot{\mu}(r_0) R \theta}{\dot{D}(r_0) \chi} \right]^2 \approx \left(\frac{R}{a} \right)^2,$$

где a – молекулярные размеры возбужденного комплекса.

На больших расстояниях ($R \gg a$) будет преобладать диполь-дипольный механизм переноса энергии. При малых R ($R \leq a$) вклады обоих механизмов могут быть сравнимы, или даже будет преобладать диполь-квадрольный механизм.

Для разрешенного дипольного перехода в центре свечения, вызванного релаксацией поляризованной поверхностью водородной связи ($H^{\delta} - H^{\delta} - L$), имеем следующие оценки значений величин, определяющих скорость многоквантового колебательно-электронного перехода: $f_{ij} = 1$, $\hbar \omega_0 = 0,45$ эВ, $\varepsilon_{ji} = 2,6$ эВ, $q = 2,6$ эВ, $\dot{\mu}(r_0) = 1(D/\text{\AA})$, $\varepsilon = 1$, $R = 3$ \AA. Тогда скорость перехода в единицу времени

$$K_{dd} = 10^{13} \exp \left(- \frac{\varepsilon_{ji}}{\hbar \omega_0} P \right) \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2} \Delta(\varepsilon_V - \varepsilon_{ji}) \leq \\ \leq 10^8 \dots 10^9 \text{ c}^{-1}.$$

Для неполярных молекул H_2 имеем: $\dot{D}(r_0) = 2,9 D/\text{\AA}$, и при малых R ($R \leq 3$ \AA) вклады от диполь-квадрольного и диполь-дипольного механизмов переноса энергии сравнимы.

Скорость многоквантового колебательно-электронного перехода сравнима со скоростью колебательной релаксации возбужденных молекул H_2 с передачей энергии в адсорбционный слой ($\Gamma_{iv} = 10^{10} \text{ c}^{-1}$) и со скоростью многофононной релаксации ($\Gamma_{vph} = 10^7 \dots 10^9 \text{ c}^{-1}$).

Выражения для K показывают, что возбуждение центра свечения происходит неравновесно. Возбуждение имеет активационный характер с энергией активации, равной энергии электронного перехода $\varepsilon_{ji} = E_j - E_i$. Стимуляция данного перехода осуществляется не за счет энергии kT термически равновесных колебаний, а неравновесными колебательными квантами $\frac{\hbar \omega_0}{P}$ возбужденной связи (эффективная энергия кванта уменьшена из-за ангармонизма колебаний в P раз). Возбуждение возможно при перекрытии колебательного спектра неравновесно-возбужденной ангармоничной связи в оберточной области со спектром поглощения центра свечения. Скорость перехода тем выше, чем больше энергия колебательного кванта и чем меньше энергия чисто электронного перехода. Скорость перехода возрастает с увеличением поляризации (ионности) связи. Выполнению последнего условия способствует введение в приповерхностный слой атомов примеси, обладающих заметным сродством к электрону и (или) образующих сильно-поляризованные гетероядерные связи.

При изотопическом замещении атомов осциллятора его приведенная масса M заменится на M_1 ($M_1 > M$). Это уменьшает скорость перехода в α раз [3],

$$\text{где } \alpha = \left(\frac{M_1}{M} \right)^{3/4} \exp \left\{ \frac{\varepsilon_{ji}}{\hbar \omega_0} P \left[\left(\frac{M_1}{M} \right)^{1/2} - 1 \right] \right\}.$$

При замене в связи $(\text{H}-\text{H})^v$ атомов H на D $\alpha = 4$, в случае замены в связи $(\text{O}-\text{H})^v$ атома H на D $\alpha = 15$.

Для эффективного возбуждения центров свечения в многоквантовом переходе необходимо отсутствие в энергетическом интервале $(1 \dots 3) \hbar \omega_0$ около терма основного состояния центра свечения близлежащих электронных уровней. В противном случае в основном будут происходить одно-, трехквантовые переходы с возбуждением электронных уровней в области основного терма (ИК-область) без возбуждения в видимой области спектра.

Выход электронно-возбужденных состояний при многоквантовом механизме

$$\eta = \frac{K_{dd,dq}}{K_{dd,dq} + \Gamma_V} \cdot \frac{q_n}{q} \exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right).$$

Скорость Γ_V релаксации определяется не только разменом квантов локальных колебаний на фононы и в адсорбционный слой, но и процессами неравновесной десорбции колебательно-возбужденных молекул.

Механизм многоквантового колебательно-электронного перехода позволяет объяснить результаты исследования люминесценции фосфоров CaO–Bi и CaO–Mn, возбуждаемой атомарным водородом [10, 11] (радикалорекомбинационная люминесценция в водороде – РРЛ_Н). В спектре РРЛ_Н фосфора CaO–Bi фиолетовая полоса с $\lambda_{\max}=402$ нм ($T=443$ К) соответствует внутрицентровому переходу $^3T_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$ в ионе Bi^{3+} в поле кубической симметрии O_h . В спектрах РРЛ_Н фосфора CaO–Bi нет дополнительных полос, связанных с понижением симметрии кристаллического поля на поверхности CaO ($O_h \rightarrow C_{4v}$), которое должно приводить к расщеплению терма возбужденного состояния иона Bi^{3+} : $^3T_{1u} \rightarrow ^3A_1 + ^3B_1 + ^3B_2$. Отсутствие дополнительных полос, вероятно, связано с невозможностью выхода ионов Bi^{3+} на поверхность CaO в зарядовом состоянии $3+$. Вместе с тем в зависимости ширины спектра от температуры для центров Bi^{3+} в приповерхностной области проявляются локальные колебания с энергией $\hbar\omega_0=0,124$ эВ, превышающей предельную энергию $\hbar\omega_0=0,072$ эВ фононов CaO.

Высоочастотные поверхностные колебания вероятнее всего связаны с адсорбированными молекулами H_2 . Колебательно-электронное взаимодействие между адсорбированными молекулами водорода и центрами свечения Bi^{3+} в приповерхностной области обеспечивает возбуждение фосфора CaO–Bi по механизму многоквантового колебательно-электронного перехода. Возбуждение зона-зона в CaO невозможно из энергетических соображений ($E_g(CaO)=7,7$ эВ $>$ $q(H-H)=4,48$ эВ). Механизмы адиабатического и неадиабатического переходов в возбуждении РРЛ_Н фосфора CaO–Bi маловероятны ввиду «бедной» электронной структуры связей, образуемых атомами Н с поверхностью CaO. Квантовый выход РРЛ_Н CaO–Bi ($B \sim \eta$) не зависит от плотности потока возбуждающих атомов [12], что согласуется с найденным теоретически выражением.

В спектре РРЛ_Н фосфора CaO–Mn, наряду с основной полосой $\lambda_{\max}=596$ нм, присутствующей и в спектрах фотолюминесценции, есть две дополнительные ($\lambda_{\max}=685$ нм, $\lambda_{\max}=640$ нм) [10]. Появление дополнительных полос в спектре РРЛ_Н связано с расщеплением электронного терма возбужденного состояния $^4T_{2g} \rightarrow ^4E + ^4B_2$ в ионе Mn^{2+} на поверхности фосфора. С повышением температуры все три полосы смещаются в коротковолновую область, что характерно для марганцевых центров с незаполненной $3d^5$ оболочкой. В основной и второй дополнительных полосах проявляются высокочастотные локальные колебания адсорбированных молекул H_2

с энергией $\hbar\omega_0=0,09$ эВ, превышающей предельную энергию колебаний решетки CaO. Полоса $\lambda_{\max}=640$ нм, вероятно, возбуждается при непосредственной адсорбции и рекомбинации атома Н на поверхностном центре Mn^{2+} по механизму многоквантового колебательного перехода и излучается ионом Mn^{2+} вместе с еще не успевшей десорбироваться с него молекулой H_2 . Одним из экспериментальных подтверждений реализации многоквантового колебательно-электронного механизма возбуждения зона-зона служит полученная [13] зависимость интенсивности РРЛ_Н фосфора ZnSCdS–Cu от долевого содержания (C) CdS (ширины запрещенной зоны фосфора – E_g), (рис. 4, б и в) ($C(CdS)=0...0,4$, $E_g(ZnSCdS)=3,60...3,16$ эВ).

Интенсивность РРЛ_Н определяется сечением возбуждения РРЛ и пропорциональна выходу η генерации неравновесных носителей

$$I = \frac{\eta(1-\alpha)}{1+\tau w} j \sigma_2 N_1.$$

Здесь σ_2 – сечение рекомбинации атомов; N_1 – концентрация адсорбированных атомов. Эти величины слабо или вовсе не зависят от E_g . Множитель $(1+\tau w)^{-1}$ учитывает концентрационное тушение и перенос энергии, а $(1-\alpha)$ – температурное тушение.

В этом случае имеем [2, 13]

$$I(C) \sim \frac{1}{E_g} \Psi\left(\frac{q}{E_g}\right) \exp\left(-\frac{E_g}{\hbar\omega_0} P\right),$$

$$E_g = [3,6 - 1,1C(CdS)],$$

где E_g – в эВ.

Теоретическая кривая $I(C)$ в пределах погрешности опыта точно проходит через экспериментальные точки (рис. 4, в) ($\hbar\omega_0=0,3$ эВ, $q=4,0$ эВ). Рост $I(C)$ сверхэкспоненциален и существенно определяется множителем $\frac{1}{E_g} \Psi(q/E_g)$.

При большом содержании CdS ($C>0,6$) выход и интенсивность РРЛ_Н будут уменьшаться. Это вызвано ростом концентрационного тушения люминесценции $(1+\tau w)$ и увеличением скорости Γ_V низкоэнергетической релаксации колебательно-возбужденной связи $(H-H)_{\text{адс}}^v$. Увеличение $(1+\tau w)$ и Γ_V объясняется неустойчивостью CdS в атомарном водороде и металлизацией поверхности сульфида кадмия под действием атомов Н ($2H + CdS \rightarrow H_2S \uparrow + Cd$).

4. Адиабатический переход

Образование на поверхности электронно-возбужденного состояния по адиабатическому пути реакции, если последний существует, наиболее эффективно. Вероятность хемозлектронного возбуждения на акт захвата [3]

$$\eta = \frac{g_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{g}, \quad g = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right).$$

Здесь g_i – фактор вырождения i -го терма, получающегося из g -кратно вырожденной электронной конфигурации при бесконечном разделении реагентов. Примером двухатомной «поверхностной молекулы», способной возбуждаться по адиабатическому пути реакции, является $(\text{Ge}-\text{H})_s$, образующаяся при адсорбции атома Н на поверхности Ge. Энергия $q=3,34$ эВ связи $(\text{Ge}-\text{H})_s$ для плоскости (111) значительно превышает энергию связи $(\text{Ge}-\text{Ge})_s$ на поверхности (0,9 эВ [14]). Это позволяет рассматривать $(\text{Ge}-\text{H})_s$ на поверхности германия как квазимолекулу. В системе Ge–Н (рис. 4) в начальный момент возможен адиабатический заход системы с терма исходного состояния Ge–Н: $\text{H}(^2\text{S})+\text{Ge}(^3\text{P})$ при бесконечном разделении реагентов в электронно-возбужденное состояние $\text{GeH}: ^4\Sigma^-$. Вероятность захода [1, 3]

$$\eta = g(^4\Sigma^-)[g(^4\Sigma^-) + g(^2\Pi)]^{-1} = \frac{4}{2+4} = 0,66.$$

Это значение очень близко к экспериментальному $\eta=0,6\pm 0,2$ (при условии, что существует эффективный канал делокализации возбуждения в кристалл [14]).

Другим примером генерации электронно-возбужденных состояний по адиабатическому пути реакции является рекомбинация атомов кислорода. Экспериментально наблюдалось образование электронно-возбужденных молекул при рекомбинации атомов О на поверхности никеля [15]. В спектрах люминесценции, сопровождающей рекомбинацию, имеются строго запрещенные полосы, соответствующие переходам $\sigma^1\Sigma_g^+ \rightarrow \chi^3\Sigma_g^-$ и герцберговские полосы $A^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ молекул O_2 . Молекулы O_2 образуются в возбужденном состоянии при адиабатическом заходе изображающей точки ядер на термы $B^3\Sigma_g^+$, $A^1\Sigma_g^+$ в актах гетерогенной рекомбинации атомов на поверхности никеля. Квазимолекулярное рассмотрение справедливо для молекулярного иона O_2^- , адсорбированного на поверхности оксидов и ШГК [16], где он образует изолированное состояние отрицательного иона. При рекомбинации атома О с адсорбированным радикалом $(\text{O}_2)_s$ вероятен адиабатический заход на термы

возбужденных электронных состояний $^2\Sigma_u^-, ^2\Pi_u, ^4\Sigma_u^-$ иона $(\text{O}_2^-)_s$: $\text{O}(^3\text{P})+\text{O}_s(^2\text{P}) \rightarrow (\text{O}_2^-)_s(^2\Sigma_u^-, ^2\Pi_u, ^4\Sigma_u^-)$ (рис. 5). Наиболее интересен заход на терм $^2\Pi_u$, идущий с вероятностью

$$\eta = g(^2\Pi_u)[g(^2\Pi_g) + g(^2\Sigma_u^-) + g(^2\Pi_u) + g(^4\Sigma_u^-)]^{-1} = 0,2.$$

Переход с терма $^2\Pi_u$ на терм основного состояния $\chi^2\Pi_g$ разрешен по четности и мультиплетности и может приводить как к собственной люминесценции молекулярных центров свечения в ШГК и оксидах щелочно-земельных металлов, так и к эффективному безызлучательному переносу энергии к центрам свечения, например, ионам Bi^{3+} в CaO с последующей излучательной релаксацией.

Электронно-возбужденные состояния $N_2(A^1\Sigma_g^+)$ также образуются при рекомбинации атомов N на ряде поверхностей [16] (рис. 5). Последующий излучательный переход N_2^e из состояния $B^3\Pi_g$ катализируется присутствием на поверхности небольшого количества кислорода. Свечение наблюдается над поверхностью образца.

При рекомбинации атомов N и О на поверхности никеля образуются электронно-возбужденные молекулы $\text{NO}(B^3\Pi_1)$ без участия $a^4\Pi_1$ и $b^4\Sigma^-$ -состояний молекулы NO [17].

В случае возбуждения твердых тел азотом и кислородом для эффективной электронной аккомодации необходимо подбирать образцы, обладающие достаточно прочной связью с продуктами реакции, чтобы до десорбции успевал произойти безызлучательный перенос энергии центрам свечения твердого тела или возбуждение зона-зона. В то же время связь не должна быть чрезмерно прочной, приводящей к необратимой блокировке поверхности продуктами реакции. В ряде случаев следует предусмотреть в процессе рекомбинации атомов стадию, способствующую удалению продуктов с поверхности образца. Удачной, в этом смысле, является система Н–Ge, где при образовании связей $\text{H}-\text{Ge} \left(- \text{ и } \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right) \text{Ge} \left(\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right)$ эффективно происходит электронное возбуждение и появляются летучие

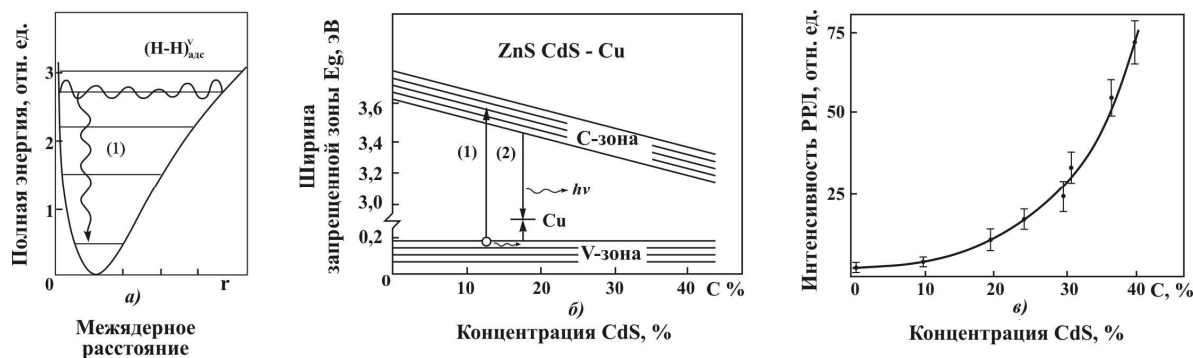


Рис. 4. Модель многоквантового колебательно-электронного механизма возбуждения зона-зона фосфора ZnSCdS-Cu : а) релаксация колебательно-возбужденной молекулы $\text{H}_{\text{дас}}$ с одновременным электронным возбуждением зона-зона; б) излучательная релаксация; в) зависимость интенсивности РРЛ фосфора ZnSCdS-Cu от процентного содержания CdS (точки – эксперимент, сплошная линия – расчет)

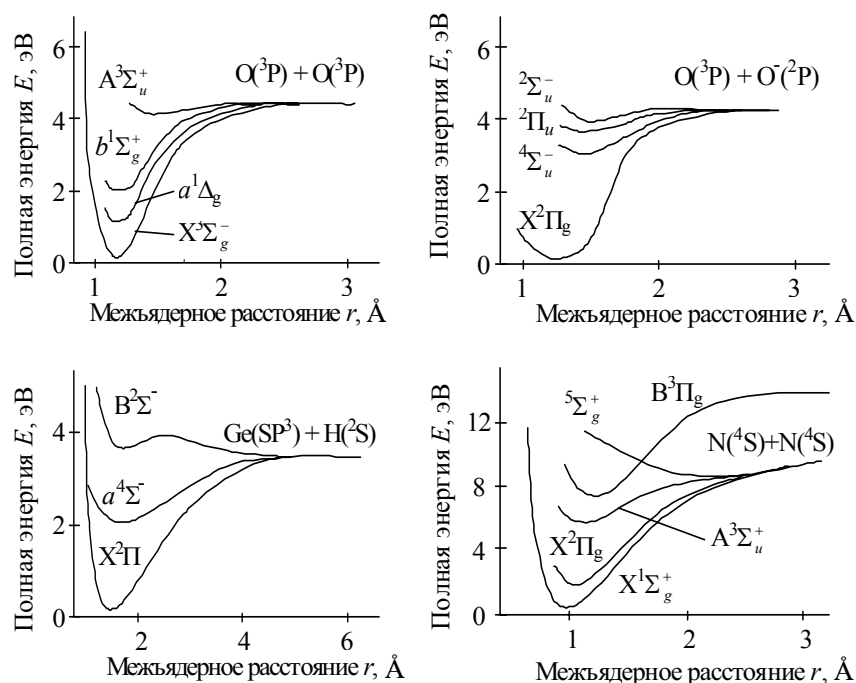


Рис. 5. Примеры химических превращений с адиабатическими механизмами образования электронно-возбужденных состояний

продукты H_2 , H_2Ge , H_3Ge , H_4Ge . Идет постоянная очистка поверхности, и реакция рекомбинации протекает стационарно [18].

Адиабатический механизм возбуждения твердых тел – один из наиболее эффективных, с элементарным выходом, приближающимся к единице. Однако для его осуществления требуется благоприятная корреляция электронных термов исходных реагентов с термами возбужденных состояний продуктов реакции и благоприятное расположение электронных уровней последних относительно энергетических зон твердого тела для делокализации возбуждения в кристалл.

Заключение

Захват атомных частиц тепловой энергии поверхностью твердых тел приводит к возникновению люминесцентного свечения кристаллофосфоров, неравновесной эмиссии электронов и ионов с поверхности, генерации электронно-дырочных пар в полупроводниках. Электронные, эмиссионные, излучательные, безызлучательные процессы локализованы непосредственно на поверхности или в приповерхностной области твердого тела. Выделяющаяся при адсорбции и рекомбинации атомов на поверхности твердых тел энергия передается электронной и ионной подсистемам твердого тела. При ионизационном механизме генерации электронно-дырочных пар с увеличением плотности потока атомов и высоких температурах выход люминесценции растет, а при низких – падает.

В механизмах прямого возбуждения выход генерации неравновесных электронно-дырочных пар не зависит от плотности потока атомов и, в ряде случа-

ев, от температуры образца (механизм неадиабатического, адиабатического и многоквантового колебательно-электронного переходов). Неадиабатический и адиабатический механизмы хемовозбуждения твердых тел в наибольшей степени применимы к реагентам с богатой электронной структурой образующихся связей. При адиабатическом пути реакции, если таковой реализуется, эффективность генерации «высокоэнергетических» электронных возбуждений приближается к единице, так как с ними не конкурируют процессы многофононной и одноквантовой колебательно-электронной релаксации. Однако для делокализации возбуждения в кристалл требуется благоприятная корреляция электронных термов исходных реагентов с термами возбужденных состояний продуктов реакции и благоприятное расположение электронных уровней последних относительно энергетических зон твердого тела.

Наибольшей универсальностью обладает многоквантовый колебательно-электронный механизм возбуждения, в котором энергия колебательно-возбужденных адсорбционных и внутримолекулярных связей может безызлучательно передаваться на электронные степени свободы кристалла. Находящиеся в статической области колебательно-возбужденного диполя электроны и ионы способны перейти в возбужденные и несвязанные (слабосвязанные) состояния за счет преобразования нескольких колебательных квантов в энергию электронных (ионных) возбуждений. Такой переход оказывается возможен в первом порядке разложения зависимости дипольного момента возбужденной связи от межъядерных координат при учете ангармонизма колебаний. Ангармонизм колебаний особенно сильно возрастает на высоковозбужден-

ных колебательных уровнях. В элементарном акте из-за сильного ангармонизма колебаний возможна передача энергии сразу нескольких колебательных квантов электронам центров свечения, валентной зоны, примесных поверхностных состояний, а также ионам поверхности.

Наиболее эффективными в возбуждении по многоквантовому колебательному механизму являются атомы и поляризованные молекулы водорода, обладающие малыми массами и большими энергиями колебательных квантов, а также образующиеся на поверхности соединения с заметным ангармонизмом колебаний и поляризацией (О–Н, С–О, С–Н, Ge–Н и т. п.). Механизм многоквантового колебательно-электронного и колебательно-коле-

бательного перехода свободен от ограничений, налагаемых в ионизационном, в адиабатическом и неадиабатическом механизмах на взаимное расположение и взаимодействие коррелирующих термов основного и возбужденного состояний. При достаточно больших скоростях колебательно-электронной релаксации энергии ($\Gamma_e = 10^7 \dots 10^{10} \text{ с}^{-1}$) механизм многоквантового колебательного перехода позволяет с единой точки зрения описать всю совокупность хемозлектронных эффектов при возбуждении твердых тел легкими атомами, образующими связи с большими локальными частотами, и вести целенаправленный поиск гетерогенных систем с эффективным каналом аккомодации энергии гетерогенных химических реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стыров В.В., Тюрин Ю.И. Неравновесные хемозффекты на поверхности твердых тел. – М.: Энергоатомиздат, 2003. – 507 с.
2. Хоружий В.Д., Сивов Ю.А., Горбачев А.Ф., Тюрин Ю.И. Гетерогенная хемилюминесценция ZnS-Mn, возбуждаемая атомами водорода // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1988. – № 2. – С. 115–120.
3. Тюрин Ю.И. Хемовозбуждение поверхности твердых тел. – Томск: Изд-во Томского гос. ун-та, 2001. – 622 с.
4. Хоружий В.Д., Тюрин Ю.И., Сивов Ю.А. Механизмы возбуждения люминесценции кристаллофосфоров на основе ZnS атомами тепловой энергии // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 8. – С. 37–40.
5. Амбарцумян Р.В., Макаров Г.Н., Пурецкий А.А. Обнаружение обратных безизлучательных переходов при возбуждении многоатомных молекул ИК лазерным излучением // Письма в «Журнал экспериментальной и теоретической физики». – 1978. – Т. 28. – Вып. 11. – С. 696–699.
6. Бикбаев Н.Х., Иванов А.И., Ломакин Г.С., Пономарев О.А. Теория безизлучательных переходов в «некондоновском» приближении // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1978. – Т. 74. – Вып. 6. – С. 2154–2166.
7. Grankin V.P., Shalamov V.Yu., Uzunoglu N.K. High-efficiency electronic accommodation of energy of heterogeneous recombination of hydrogen atoms on the surface of the monocrystal ZnS // Chem. Phys. Lett. – 2000. – V. 328. – № 1–2. – P. 10–16.
8. Казанский В.Б. Современные возможности и перспективы изучения элементарных стадий каталитических реакций // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1977. – Т. 22. – № 5. – С. 506–513.
9. Corredo A., Tsong I.S. Flame excited luminescence and radical recombination luminescence of Tb^{3+} and Eu^{3+} in rare earth oxide phosphors and silicate glasses // Rare Earths Mod. Sci. and Technol. – 1978. – № 4. – P. 573–580.
10. Измайлов Ш.Л., Стыров В.В. Поверхностная люминесценция кристаллофосфора CaO-Mn // Журнал прикладной спектроскопии. – 1977. – Т. 27. – Вып. 3. – С. 435–441.
11. Стыров В.В. Гетерогенная хемилюминесценция на границе газ – твердое тело и проблема аккомодации энергии в химических реакциях // Известия АН СССР. Сер. Физическая. – 1987. – Т. 51. – № 3. – С. 524–530.
12. Tench A.J., Kibblewhite J.E. Surface Oxygen Species on Isotopically Labelled Oxide Surfaces // J.C.S. Chem. Comm. – 1973. – № 24. – P. 955–956.
13. Стыров В.В., Тюрин Ю.И., Хоружий В.Д., Горбачев А.Ф., Сивов Ю.А. Возбуждение твердых тел атомами водорода // Известия Томского политехнического университета. – 2000. – Т. 303. – № 5. – С. 84–90.
14. Гранкин В.П., Гранкина Н.Д., Стыров В.В. Гетерогенная хемилюминесценция. Механизмы возбуждения. I. Атомный зонд для диагностики адсорбированных атомов // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67. – № 8. – С. 1669–1674.
15. Горбачев А.Ф., Стыров В.В., Толмачев В.М., Тюрин Ю.И. Электронная аккомодация при адсорбции атомов водорода на ювенильной поверхности монокристалла сульфида цинка // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1986. – Т. 91. – Вып. 7. – С. 172–189.
16. Weinreb M.P., Manella G.G. Effect of oxygen in the surface – catalyzed excitation of nitrogen // J. Chem. Phys. – 1969. – V. 51. – № 11. – P. 4973–4977.
17. Caubet Ph., Dearden S.J. The specific production of NO ($\text{B}^3\Pi$) from the recombination of NO a nickel surface // Chem. Phys. Lett. – 1984. – V. 108. – № 3. – P. 217–221.
18. Кабанский А.Е. Калориметрические исследования взаимодействия атомов водорода в химических реакциях // Кинетика и катализ. – 1979. – Т. 20. – № 4. – С. 1065–1068.

Поступила 05.11.2007 г.